

滇产云南松、思茅松松针油的化学成分

丁靖凯 丁立生 易元芬 吴 玉 孙汉董 罗方书 皮文林

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

关键词 云南松; 思茅松; 松针油; α -蒎烯; β -蒎烯

云南松 (*Pinus yunnanensis* Fr.) 和思茅松 [*Pinus kesiya* Royle ex Gord. var. *langbianensis* (A. Chev.) Gaussen] 为云南针叶林主要树种。我们已研究了思茅松松节油的化学成分^[1], 为松针油利用提供科学数据, 比较松节油与松针油化学成分的同异, 并考察 α -蒎烯, β -蒎烯的含量与分布的关系, 本文用气相色谱/质谱/计算机联用仪, 对滇南到滇中水平分布及由低到高垂直分布的八个云南松和九个思茅松松针油油样进行了定性、定量分析。

油样为新鲜松针经水蒸汽蒸馏而得, 未经处理, 直接在 Finnigan-4510 型 GC/MS/DS 仪上进行分析, 数据处理为 INCOS 2000 系统。色谱柱采用 SE-54 (30 m \times ϕ 0.25 mm) 石英毛细管柱 (美国 J & W 科学公司)。70°C 恒温 10 分钟, 程序升温到 180°C, 10°C/分。进样温度 220°C, 进样量 0.1 μ l, 分流比 15:1, 氦气柱前压 10 p/平方英寸。EI, 电子能量 70 eV, 发射电流 0.3 mA, 倍增器电压 1100 V。

各分离组分的鉴定, 首先用 NIH/EPA/MSDS 计算机谱库 (美国国家标准局 NBB LIBRARY 谱库) 进行检索, 再与本研究室用标准已知化合物进行 GC/MS 分析所制作的包括保留时间在内的精油化学成分谱库相核对, 并参考文献^[2, 3, 4] 对各分离组分一一确定其化学结构。

通过对十七个松针油样品的分析, 每个油样都检出了 30 多个成分, 共鉴定了 26 个化合物 (表 1, 2)。可以看出, 不同地区分布的云南松、思茅松松针油都含有大致相同的化学成分。从精油成分上看, 云南松和思茅松没有明显差异, 松节油和松针油也十分相近。

α -蒎烯和 β -蒎烯的含量, 随着产地的不同变化比较大, α -蒎烯的含量在 30%—90% 之间, β -蒎烯的量从不足 1% 到高达 43%。但每个油样, α -蒎烯和 β -蒎烯之和均在 70% 以上。

具有较高经济价值的 β -蒎烯, 在无量山海拔 2350 米的样品含量最高 (36.15%), 滇中哀牢山, 海拔 1400 米的样品含量最高 (43.17%)。另外, 哀牢山区, 云南松、思茅松, 海拔从 1400 米到 2020 米, β -蒎烯的含量都比较高。

表 1 由低至高垂直分布的松针油的化学成分

Table 1 Chemical constituents distributed perpendicularly from low to high

化 合 物 compounds	无 量 山 区				哀 牢 山 区			
	No. 8 海拔1180 思茅松	7 1530 思茅松	5 1930 云南松	6 2350 云南松	4 1400 思茅松	1 1600 思茅松	2 1820 云南松	3 2020 云南松
2-甲已烷 2-methyl hexane		0.06				0.10	0.14	
3-甲已烷 3-methyl hexane		0.06				0.11	0.13	
α -侧柏烯 α -thylene	0.05	0.05	0.05	0.07	0.06	0.03	0.07	0.03
α -蒎烯 α -pinene	81.31	78.93	61.62	28.63	30.40	51.79	45.89	34.29
蒎烯 comphene	0.72	0.80	0.68	0.72	0.52	0.60	0.67	0.34
β -蒎烯 β -pinene	4.76	1.22	15.72	36.15	43.17	24.38	25.39	32.94
月桂烯 myrcene	2.10	1.18	4.62	7.79	1.84	2.23	3.26	2.47
α -水芹烯 α -phellandrene	0.01	0.03	0.01	0.03	0.02	0.05	0.10	0.10
α -松油烯 α -terpinene	0.01	0.02	0.03			0.01	0.03	0.03
对-聚伞花素 p-cymene				0.07				
β -水芹烯 β -phellandrene	3.61	9.71	11.21	14.60	7.27	9.14	13.91	15.02
罗勒烯 ocimene	0.03	0.13	0.10	0.14	0.02	0.10	0.06	0.04
Δ^4 -葑烯 Δ^4 -carene	0.02	0.06	0.05	0.01	0.02	0.03	0.06	0.06
异松油烯 terpinolene	0.36	0.74	0.76	0.20	0.31	0.49	0.65	0.62
芳樟醇 linalool				0.01				
α -松油醇 α -terpineol	0.05	0.07	0.22	0.38	0.16	0.18	0.21	0.16
香茅醇 citronellol								
乙酸龙脑酯 bornyl acetate		0.10	0.10	0.17	0.07	0.14	0.06	0.03
香荆芥酚 carvacrol								
长叶烯 longifalene	0.29	0.04			0.02	0.11		0.03
石竹烯 caryophyllene	5.11	4.39	1.62	2.38	7.62	5.86	3.21	5.21
β -金合欢烯 β -farnesene	0.11	0.08	0.04	0.05	0.09	0.10	0.07	0.08
蛇麻烯 humulene	0.76	0.58	0.22	0.32	1.02	0.79	0.41	0.72
β -澄椒烯 β -cubebene	0.16	0.17	1.10	4.73	1.76	1.23	2.90	3.02
甲基异丁香酚 methyl isoeugenol								
槐香醇 elemol								

表 2 由南至北水平分布的松针油的化学成分
Table 2 Chemical constituents distributed parallelly from south to north

	No. 9	10	11	12	13	14	15	16	17
	普洱	普洱	通关	通关	墨江	安定	青龙	杨武	昆明
化 合 物	海拔970	1700	1300	1510	1550	1620	1320	1230	2080
compounds	思茅松	思茅松	思茅松	思茅松	思茅松	云南松	云南松	云南松	云南松
2-甲已烷	0.08	0.10	0.04	0.02	0.13		0.04	0.29	0.52
3-甲已烷	0.20	0.16	0.10	0.04	0.31		0.05	0.41	0.95
α -侧柏烯	0.08	0.10	0.11	0.09	0.09	0.03	0.06	0.07	0.28
α -蒎烯	81.39	90.53	91.08	65.81	73.66	65.04	71.12	74.18	74.64
蒎烯	0.20	0.55	0.63	0.45	0.47	0.59	0.80	0.80	1.91
β -蒎烯	0.77	0.69	0.67	16.84	11.33	17.97	4.37	3.55	8.23
月桂烯	0.65	0.53	0.54	0.77	0.78	1.08	1.02	1.41	2.22
α -水芹烯	0.02	0.01	0.01	0.07	0.07	0.02	0.10	0.02	0.02
α -松油烯	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.03	0.01	0.04
对-聚伞花素		0.02	0.01						
β -水芹烯	4.41	3.34	2.41	11.64	8.05	7.53	10.61	4.69	4.93
罗勒烯	0.14	0.13	0.10	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04
Δ^4 -薷烯	0.03	0.03	0.04	0.05	0.05	0.03	0.05	0.03	0.08
异松油烯	0.60	0.63	0.70	0.74	1.00	0.51	0.49	0.36	0.57
芳樟醇	1.84	0.62		0.02	0.01	0.02	0.04	0.03	
α -松油醇	0.04	0.05	0.06	0.14	0.63	0.11	0.14	0.04	0.05
香茅醇	0.02	0.01							
乙酸龙脑酯							0.08	0.06	0.73
香荆芥酚	0.02	0.01						0.01	
长叶烯	0.05	0.09	0.05	0.18	0.02			0.02	0.03
石竹烯	7.83	1.47	1.35	1.95	1.90	1.88	6.81	7.60	7.26
β -金合欢烯	0.07	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.06	0.15	0.11
蛇麻烯	0.98	0.16	0.19	0.25	0.26	0.13	0.97	1.02	0.97
β -澄椒烯	0.38	0.07	0.06	0.24	0.29	0.58	0.53	2.08	16.34
甲基异丁香酚	0.01	0.02		0.31	0.07				
榄香醇	0.11				0.12				

参 考 文 献

- 1 丁靖凯, 丁立生, 易元芬等. 云南植物研究 1983; 5: 224—226
- 2 Masada Y. Analysis of Essential oil by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Tokyo: Hirokawa publishing company, Inc. 1976
- 3 Yasuhide Y, Sho I. Spectral Atlas of terpenes and the related compounds. Tokyo: Hirokawa publishing company, Ino. 1973
- 4 Heller S R, Milne G W A. EPT/NIH Mass Spectral Data Base. Vol. 1—2 Washington U. S. Government Printing Office, 1978

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF PINE NEEDLES OIL OF *PINUS YUNNANENSIS* AND *PINUS KESIYA* VAR. *LANGBIANENSIS*

Ding Jingkai, Ding Lisheng, Yi Yuanfen, Wu Yu,
Sun Handong, Lou Fangsu, Pi Wenlin

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract Applying GC/MS/DS technique, 17 essential oil samples of pine needles of *pinus yunnanensis* and *P. kesiya* var. *langbianensis* which are parallelly distributed from South to North and are perpedicularly distributed from different altitition in Yunnan province, were analyzed. Among them 26 compounds were identified.

As the result, similar chemical constituents were contained in the pine needles although they are produced in different area. But the content of α -pinene and β -pinene were vary different, the content of α -pinene is among 30—90%, however the content of β -pinene is from less than 1% to more than 43%.

Key words *Pinus yunnanensis*; *Pinus kesiya* var. *langbianensis*; Pine needles oil; α -pinene; β -pinene